

· 基础研究 ·

内南五味子中木脂素类化学成分研究[△]张进¹, 黄嫒¹, 李建光¹, 齐耀东², 刘海涛², 贾晓光^{1*}, 张本刚²

(1. 新疆医科大学 中医学院, 新疆 乌鲁木齐 830011;

2. 中国医学科学院 北京协和医学院 药用植物研究所, 北京 100193)

[摘要] 目的: 研究内南五味子的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱, 羟丙基葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20、ODS 及 HPLC 等多种色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱学方法鉴定化合物结构。结果: 从内南五味子体积分数 90% 乙醇水提取物中分离得到了 15 个木脂素类化合物, 分别为利卡灵 A(1)、南五味子素(2)、异形南五味子丁素(3)、异形南五味子庚素(4)、8 α -羟基松脂醇(5)、内南五味子素丙(6)、异形南五味子戊素(7)、扁核木醇(8)、阿里山五味子灵 C(9)、苜基氧代南五味子醇(10)、松脂醇(11)、香豆木脂素(12)、川椒脂醇(13)、异形南五味子壬素(14)、二氢去氢二松柏醇(15)。结论: 化合物 1、5、7、8、10~15 是首次从内南五味子中分离得到。

[关键词] 内南五味子; 化学成分; 木脂素

Lignan Constituents of *Kadsura interior* A. C. SmithZHANG Jin¹, HUANG Man¹, LI Jian-guang¹, QI Yao-dong², LIU Hai-tao², JIA Xiao-guang^{1*}, ZHANG Ben-gang²

(1. Chinese Medicine Department, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China;

2. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union

Medical College, Beijing 100193, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical constituents from stems of *Kadsura interior*. **Methods:** The compounds were isolated by various chromatographic techniques including silica gel column chromatography, Sephadex LH-20, ODS reverse phase column chromatography and reversed-phase HPLC. The structures were elucidated by physiochemical property and spectral analysis. **Results:** Fifteen compounds were isolated and identified as licarin A(1), kadsurin(2), heteroclitin D(3), heteroclitin G(4), 8 α -hydroxypinoresinol(5), interiorin C(6), heteroclitin E(7), prinsepiol(8), schiariarin C(9), benzoyl oxokadsuranol(10), pinoresinol(11), coumarinlignan(12), piperitol(13), heteroclitin I(14) and dihydrodehydrodiconiferyl alcohol(15). **Conclusion:** Compounds 1, 5, 7, 8, 10-15 were isolated from *K. interior* for the first time.

[Keywords] *Kadsura interior*; chemical constituents; lignan

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20180307002

内南五味子 *Kadsura interior* A. C. Smith 作为药材滇鸡血藤的基原植物, 收载于 2015 年版《中华人民共和国药典》, 具有补血活血、调经止痛、舒经通络的功能^[1]。目前, 对于药材滇鸡血藤的基原植物存在争议, 本草记载的滇鸡血藤药材主要来源于南五味子属植物内南五味子和异形南五味子 *Kadsura heteroclita* 的藤茎^[2], 这两个种具有较近植物亲缘关系的可能性。本课题组曾对内南五味子及其近缘物种的 DNA 条形码鉴定研究, 能够通过单核苷酸多态性

(SNP) 分析将内南五味子与异形南五味子进行区分^[3]。为进一步明确内南五味子和异形南五味子的植物亲缘关系, 确保滇鸡血藤药材临床用药的有效性和安全性, 本实验对内南五味子 90% 乙醇水提取物进行化学成分的研究, 从中分离得到 15 个木脂素类化合物, 分别是利卡灵 A(1)、南五味子素(2)、异形南五味子丁素(3)、异形南五味子庚素(4)、8 α -羟基松脂醇(5)、内南五味子素丙(6)、异形南五味子戊素(7)、扁核木醇(8)、阿里山五味子灵 C

[△] [基金项目] 国家自然科学基金面上项目(81373913)

* [通信作者] 贾晓光, 研究员, 研究方向: 中药、民族药资源化学和保健品开发; E-mail: xgjia@vip.sina.com.cn

(9)、苜基氧代南五味子醇(10)、松脂醇(11)、香豆木脂素(12)、川椒脂醇(13)、异形南五味子壬素(14)、二氢去氢二松柏醇(15)其中, 化合物1、5、7、8、10~15是首次从内南五味子中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 600 MHz 核磁共振波谱仪(TMS内标, 德国 BRUKER 公司); LTQ-Orbitrap XL 型液质联用仪(Thermo Scientific); 快速纯化制备液相色谱仪(瑞典 BIOTAGE 公司); Waters 1525/2489 高效液相色谱仪(美国 WATERS 公司); Thermo BDS Hypersil C₁₈ 制备柱(250 mm × 10 mm, 5 μm); Agilent Eclipse XDB C₁₈ 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm)。柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶板 GF254(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(Pharmacia 公司); 甲醇为色谱纯, 其余试剂均为分析纯(北京化工厂)。

实验材料于2015年采自云南凤庆县, 经中国医学科学院药用植物研究所张本刚研究员鉴定为 *Kadsura interior* A. C. Smith 的藤茎, 凭证标本(编号 FQ2015101201)保存于中国医学科学院药用植物研究所药用植物资源研究中心。

2 方法与结果

2.1 样品的提取与分离

内南五味子干燥藤茎 9 kg 经粉碎后, 加入 8 倍量的 90% 乙醇水加热回流提取 3 次, 每次 1.5 h, 合并提取液浓缩得到浸膏 872 g。以适量的水混悬, 分别用等体积的乙酸乙酯和水饱和正丁醇萃取 7 次, 得乙酸乙酯萃取物 243 g 和正丁醇萃取物 190 g。乙酸乙酯萃取物以石油醚-丙酮系统(8:1~0:1)经硅胶柱梯度洗脱, 得到 5 个部位 Fr. 1~Fr. 5。Fr. 2 经 Sephadex LH-20 凝胶、硅胶柱色谱分离得到化合物 1(105.1 mg)、2(1.79 g); Fr. 3 经 Sephadex LH-20 凝胶、硅胶柱色谱和半制备液相色谱仪分离得到化合物 3(14 mg)、4(42 mg)、5(2 mg)、6(400 mg)、7(8.1 mg); Fr. 4 经上述分离纯化的方法分得化合物 8(1.2 mg)、9(160 mg); Fr. 5 经上述分离纯化的方法分得化合物 10(38 mg)、11(5 mg)、12(15 mg)、13(20 mg)、14(9 mg)、15(13 mg)。

2.2 化合物结构鉴定

化合物 1: 白色针晶, C₂₀H₂₂O₄, ESI-MS m/z : 325 [M-H]⁻。用 10% 的硫酸显色剂显色呈深棕色, 易

溶于三氯甲烷、丙酮等溶剂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 1.38(3H, d, J = 6.6 Hz, 3-CH₃), 1.87(3H, dd, J = 6.6, 1.2 Hz, H-γ), 3.45(1H, dq, J = 9.0, 6.6 Hz, H-3), 3.88(3H, s, 7-OCH₃), 3.89(3H, s, 3'-OCH₃), 5.10(1H, d, J = 9.0 Hz, H-2), 5.63(1H, 4'-OH), 6.11(1H, dq, J = 15.0, 6.0 Hz, H-β), 6.36(1H, dd, J = 16.2, 1.8 Hz, H-α), 6.76(1H, s, H-6), 6.79(1H, s, H-4), 6.89(1H, m, H-6'), 6.97(1H, d, J = 1.2 Hz, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 17.6(3-CH₃), 18.4(C-γ), 45.6(C-3), 56.0(OCH₃ × 2), 93.8(C-2), 108.9(C-2'), 109.2(C-6), 113.3(C-4), 114.1(C-5'), 120.0(C-6'), 123.5(C-β), 130.9(C-α), 132.1(C-1'), 132.3(C-5), 133.3(C-3a), 144.2(C-7), 145.8(C-4'), 146.7(C-7a), 146.7(C-3')。以上数据与文献 [4] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为利卡灵 A。

化合物 2: 白色方晶, C₂₅H₃₀O₈, ESI-MS m/z : 481 [M + Na]⁺。用 10% 的硫酸显色剂显色呈紫褐色, 易溶于三氯甲烷、丙酮等溶剂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.92(3H, d, J = 7.8 Hz, 8-CH₃), 1.07(3H, d, J = 7.2 Hz, 7-CH₃), 1.57(3H, s, 2'-CH₃), 1.99~2.07(2H, m, H-7, 8), 2.65(2H, d, J = 3.6 Hz, H₂-6), 3.63, 3.80, 3.87, 3.89(每个 3H, s, OCH₃-1, 2, 3, 14), 5.63(1H, s, H-9), 5.95, 5.98(2H, dd, J = 1.8, 13.2 Hz, -OCH₂O-), 6.46(1H, s, H-11), 6.57(1H, s, H-4); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 14.7(C-18), 19.6(C-17), 20.7(C-2'), 34.8(C-7), 38.8(C-6), 41.8(C-8), 55.9(OCH₃-3), 59.7(OCH₃-2), 60.3(OCH₃-14), 60.7(OCH₃-1), 82.3(C-9), 101.2(-OCH₂O-), 102.4(C-11), 110.3(C-4), 120.5(C-15), 123.3(C-16), 133.3(C-5), 134.8(C-10), 136.0(C-13), 139.6(C-2), 141.3(C-14), 148.6(C-12), 150.9(C-1), 151.5(C-3), 170.1(C=O, C-1')。以上数据与文献 [5] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为南五味子素。

化合物 3: 淡黄色结晶, C₂₇H₃₀O₈, ESI-MS m/z : 505 [M + Na]⁺。用 10% 的硫酸显色剂显色呈紫褐色, 易溶于三氯甲烷、丙酮等溶剂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.87(3H, d, J = 6.6 Hz, 8-CH₃), 1.01(3H, d, J = 7.2 Hz, 7-CH₃), 1.71

(3H, s, H-4'), 1.72(3H, s, H-5'), 1.80(1H, m, H-7), 1.97(1H, m, H-8), 2.22(1H, dd, $J = 15.6, 12.0$ Hz, H-6b), 2.56(1H, m, H-6a), 3.69(3H, s, 2-OCH₃), 4.01(3H, s, 3-OCH₃), 4.26(1H, d, $J = 9.0$ Hz, CH₂-20), 4.52(1H, d, $J = 9.0$ Hz, CH₂-20), 5.69(1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-9), 5.75(1H, m, H-3'), 5.97(1H, d, $J = 1.8$ Hz, -OCH₂O-), 6.03(1H, d, $J = 1.2$ Hz, -OCH₂O-), 6.09(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 6.39(1H, s, H-11); ¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃) δ: 9.6(C-18), 15.5(C-4'), 20.5(C-5'), 21.7(C-17), 31.6(C-7), 40.2(C-6), 42.7(C-8), 58.3(OCH₃-3), 59.1(OCH₃-2), 64.5(C-16), 78.0(C-20), 78.2(C-9), 101.1(C-11), 102.0(-OCH₂O-, C-19), 120.5(C-4), 122.1(C-15), 127.8(C-2'), 129.1(C-14), 130.1(C-13), 132.4(C-10), 135.6(C-3'), 144.1(C-12), 146.9(C-5), 150.3(C-2), 156.1(C-3), 168.3(C=O, C-1'), 194.9(C=O, C-1)。以上数据与文献[6]报道基本一致,故鉴定该化合物为异形南五味子丁素。

化合物 4: 绿色针晶, C₂₂H₂₄O₇, ESI-MS m/z : 423 [M + Na]⁺。用 10% 的硫酸显色剂显色呈紫褐色, 易溶于三氯甲烷、丙酮等溶剂。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ: 0.92(3H, s, 8-CH₃), 0.99(3H, d, $J = 7.2$ Hz, 7-CH₃), 2.02~2.09(1H, m, H-7), 2.13(1H, ddd, $J = 1.8, 8.4, 18.6$ Hz, H-6a), 2.85(1H, ddd, $J = 2.4, 10.2, 18.6$ Hz, H-6b), 3.68(3H, s, 2-OCH₃), 3.82(3H, s, 3-OCH₃), 4.09(3H, s, 14-OCH₃), 4.42(1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-9), 5.91(1H, d, $J = 1.2$ Hz, -OCH₂O-), 5.95(1H, d, $J = 1.2$ Hz, -OCH₂O-), 6.25(1H, br s, H-4), 6.76(1H, s, H-11); ¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃) δ: 10.6(C-18), 16.0(C-17), 37.7(C-6), 38.7(C-7), 57.9, 59.6, 60.1(OCH₃-2, 3, 14), 61.9(C-8), 75.3(C-16), 80.2(C-9), 101.5(-OCH₂O-), 102.2(C-11), 112.7(C-4), 128.6(C-15), 135.9(C-2), 136.6(C-13), 140.1(C-14), 142.5(C-10), 150.3(C-12), 157.9(C-5), 163.3(C-3), 197.2(C=O, C-1)。以上数据与文献[7]报道基本一致,故鉴定该化合物为异形南五味子庚素。

化合物 5: 无色油状物, C₂₀H₂₂O₇, ESI-MS m/z :

373 [M-H]⁻。用 10% 的硫酸显色剂显色呈棕色, 易溶于甲醇、乙醇等溶剂。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ: 7.03(2H, t, $J = 3.6$ Hz, H-2, 2'), 6.85(1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-6'), 6.84(1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.77(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5'), 6.76(1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-5), 4.83(1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-7'), 4.65(1H, s, H-7), 4.44(1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-9'a), 4.00(1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-9a), 3.84, 3.85(OCH₃ × 2), 3.83(1H, s, H-9b), 3.74(1H, dd, $J = 9.0, 6.0$ Hz, H-9'b), 3.03(1H, m, H-8'); ¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ: 148.9(C-3), 148.8(C-3'), 147.3(C-4), 147.2(C-4'), 133.4(C-1'), 128.8(C-1), 121.3(C-6), 120.3(C-6'), 115.8(C-5), 115.4(C-5'), 112.5(C-2), 111.1(C-2'), 92.6(C-8), 89.1(C-7), 87.6(C-7'), 75.8(C-9), 71.8(C-9'), 62.2(C-8'), 56.1, 56.1(OCH₃)。以上数据与文献[8]报道基本一致,故鉴定该化合物为 8α-羟基松脂醇。

化合物 6: 白色针晶, C₂₄H₂₆O₈, ESI-MS m/z : 465 [M + Na]⁺。用 10% 的硫酸显色剂显色呈紫褐色, 易溶于三氯甲烷、甲醇等溶剂。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ: 0.88(3H, d, $J = 6.6$ Hz, 7-CH₃), 0.93(3H, d, $J = 7.2$ Hz, 8-CH₃), 1.62(1H, m, H-7), 1.81(3H, s, 2'-CH₃), 1.96(1H, m, H-8), 2.26(1H, dd, $J = 12.0, 15.0$ Hz, H-6b), 2.78(1H, m, H-6a), 3.73(3H, s, 1-OCH₃), 3.84(3H, s, 2-OCH₃), 4.57, 4.69(2H, ABq, $J = 9.0$ Hz, H₂-20), 5.85(1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9), 6.00(2H, d, $J = 1.2$ Hz, -OCH₂O-), 6.27(1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-11), 6.34(1H, s, H-4); ¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ: 10.6(C-17), 20.9(C-18), 21.8(C-2'), 33.5(C-7), 40.6(C-6), 44.1(C-8), 59.5(C-16), 60.7(OCH₃-1), 61.6(OCH₃-2), 79.1(C-9), 83.3(C-20), 101.5(C-11), 103.3(-OCH₂O-, C-19), 122.7(C-15), 129.7(C-13), 130.3(C-14), 131.7(C-4), 136.5(C-10), 146.1(C-12), 151.9(C-5), 158.2(C-2), 168.9(C-1), 171.9(C=O, C-1'), 186.7(C=O, C-3)。以上数据与文献[9]报道基本一致,故鉴定该化合物为内南五味子素丙。

化合物 7: 淡绿色粉末, C₂₇H₃₀O₉, ESI-MS m/z : 521 [M + Na]⁺。用 10% 的硫酸显色剂显色呈紫褐色,

易溶于三氯甲烷、甲醇等溶剂。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 1.03 (3H, d, *J* = 1.8 Hz, 8-CH₃), 1.03 (3H, d, *J* = 2.4 Hz, 7-CH₃), 1.68 (3H, br s, H₃-5'), 2.10 (1H, m, H-8), 3.63 (3H, s, 2-OCH₃), 4.07 (3H, s, 3-OCH₃), 4.11 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-6), 4.52, 5.11 (2H, ABq, *J* = 8.4 Hz, H₂-20), 5.67 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-9), 5.75 (1H, m, H-3'), 5.97 (2H, d, *J* = 1.2 Hz, -OCH₂O-), 6.40 (1H, s, H-11); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 9.1 (C-18), 14.5 (C-4'), 18.3 (C-5'), 19.6 (C-17), 31.2 (C-7), 42.2 (C-8), 57.8 (OCH₃-3), 58.1 (OCH₃-2), 63.7 (C-16), 78.5 (C-9), 79.6 (C-20), 80.7 (C-6), 100.4 (C-11), 101.8 (-OCH₂O-, C-19), 121.7 (C-15), 123.3 (C-4), 127.9 (C-2'), 128.7 (C-14), 130.1 (C-13), 133.0 (C-10), 135.1 (C-3'), 144.7 (C-12), 147.4 (C-5), 150.3 (C-2), 157.0 (C-3), 168.4 (C = O, C-1'), 196.2 (C = O, C-1)。以上数据与文献 [10] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为异形南五味子戊素。

化合物 **8**: 白色针晶, C₂₀H₂₂O₈, ESI-MS *m/z*: 413 [M + Na]⁺。用 10% 的硫酸显色剂显色呈棕色, 易溶于甲醇、乙醇等溶剂。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.03 (2H, s, H-2, 2'), 6.83 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6, 6'), 6.77 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5, 5'), 4.95 (2H, s, H-7, 7'), 4.08 (2H, d, *J* = 9.6 Hz, H-9b, 9b'), 3.95 (2H, d, *J* = 9.6 Hz, H-9a, 9a'), 3.84 (6H, s, OCH₃ × 2); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 148.5 (C-3, 3'), 147.3 (C-4, 4'), 129.4 (C-1, 1'), 121.5 (C-6, 6'), 115.4 (C-5, 5'), 112.6 (C-2, 2'), 89.0 (C-7, 7', 8, 8'), 76.6 (C-9, 9'), 56.2 (OCH₃ × 2)。以上数据与文献 [11] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为扁核木醇。

化合物 **9**: 淡黄色粉末, C₂₉H₂₈O₈, ESI-MS *m/z*: 527 [M + Na]⁺。用 10% 的硫酸显色剂显色呈紫褐色, 易溶于三氯甲烷、甲醇等溶剂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.94 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, 7-CH₃), 1.15 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, 8-CH₃), 1.88 (1H, m, H-7), 2.07 (1H, m, H-8), 2.72 (1H, dd, *J* = 5.4, 16.2 Hz, H-6a), 2.73 (1H, m, H-6b), 2.92 (3H, s, 2-OCH₃), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 4.35, 4.40 (2H, ABq, *J* = 9.0 Hz, H₂-20), 5.77 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-9), 5.98, 6.00 (2H, ABq, *J* = 1.2 Hz, H₂-19),

6.42 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-4), 6.47 (1H, s, H-11), 7.39 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-4', 6'), 7.56 (1H, t, *J* = 15.0 Hz, H-5'), 7.80 (2H, dd, *J* = 1.2, 8.4 Hz, H-3', 7'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 9.7 (18-CH₃), 21.2 (17-CH₃), 32.5 (C-7), 40.6 (C-6), 48.4 (C-8), 58.5 (2-OCH₃), 59.3 (3-OCH₃), 65.7 (C-16), 79.6 (C-9), 81.1 (C-20), 101.9 (C-11), 103.1 (C-19), 121.2 (C-4), 123.3 (C-15), 129.2 (C-10), 129.9 (C-4', 6'), 130.7 (C-3', 7'), 131.1 (C-2'), 131.3 (C-12), 132.8 (C-2), 133.9 (C-5'), 145.8 (C-14), 149.8 (C-5), 151.6 (C-13), 159.9 (C-3), 167.8 (C = O, C-1'), 197.3 (C = O, C-1)。以上数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为阿里山五味子灵 C。

化合物 **10**: 淡绿色粉末, C₂₉H₂₈O₉, ESI-MS *m/z*: 543 [M + Na]⁺。用 10% 的硫酸显色剂显色呈棕色, 易溶于三氯甲烷、甲醇等溶剂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.74 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 7.51 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-3', 7'), 7.35 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-4', 6'), 6.47 (1H, s, H-11), 6.31 (1H, s, H-4), 6.04 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-19a), 5.99 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-19b), 5.77 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-9), 5.04 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-20a), 4.53 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-20b), 4.23 (1H, dd, *J* = 10.2, 3.0 Hz, H-6), 3.85 (3H, s, -OMe), 3.03 (3H, s, -OMe), 2.14 (1H, m, H-8), 1.94 (1H, s, H-7), 1.40 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, 17-Me), 1.09 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, 19-Me); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 194.7 (C-1), 150.3 (C-2), 154.9 (C-3), 124.9 (C-4), 145.4 (C-5), 81.6 (C-6), 38.1 (C-7), 42.5 (C-8), 79.3 (C-9), 132.3 (C-10), 101.2 (C-11), 144.5 (C-12), 130.1 (C-13), 128.1 (C-14), 121.1 (C-15), 63.6 (C-16), 19.2 (C-17), 19.2 (C-18), 101.9 (C-19), 79.8 (C-20), 58.7 (2-OMe), 59.2 (3-OMe), 166.6 (C-1'), 130.4 (C-2'), 129.8 (C-3', 7'), 128.0 (C-4', 6'), 132.6 (C-5')。以上数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定为苜蓿基氧代南五味子醇。

化合物 **11**: 棕色油状物, C₂₀H₂₂O₆, ESI-MS *m/z*: 381 [M + Na]⁺。用 10% 的硫酸显色剂显色呈棕色, 易溶于甲醇、乙醇等溶剂。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 3.12 (2H, m, H-8, 8'), 3.82 (2H, dd, *J* = 9.0,

3.6 Hz, H-9b, 9'b), 3.85 (6H, s, $-\text{OCH}_3 \times 2$), 4.22 (2H, dd, $J=9.0$, 6.6 Hz, H-9a, 9'a), 4.70 (2H, d, $J=4.2$ Hz, H-7, 7'), 6.76 (2H, d, $J=7.8$ Hz, H-5, 5'), 6.80 (2H, dd, $J=7.8$, 1.2 Hz, H-6, 6'), 6.94 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-2, 2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 148.9 (C-3, 3'), 147.1 (C-4, 4'), 133.6 (C-1, 1'), 119.8 (C-6, 6'), 115.8 (C-5, 5'), 110.7 (C-2, 2'), 87.3 (C-7, 7'), 72.4 (C-9, 9'), 56.2 ($-\text{OCH}_3 \times 2$), 55.1 (C-8, 8')。以上数据与文献 [14] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为松脂醇。

化合物 12: 淡黄色针晶, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 391 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。用 10% 的硫酸显色剂显色呈紫褐色, 易溶于三氯甲烷、甲醇等溶剂。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 2.89 (2H, m, H-7'), 3.15 (1H, m, H-8'), 3.73 (2H, m, H-9'), 5.83 (2H, s, H-10), 6.04 (2H, s, H-10'), 6.58 (1H, dd, $J=7.8$, 1.2 Hz, H-6'), 6.63 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, s, H-5), 6.94 (1H, s, H-2), 7.58 (1H, s, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 162.3 (C-9), 150.9 (C-4), 149.8 (C-1), 147.6 (C-3'), 145.9 (C-4'), 145.1 (C-3), 141.3 (C-7), 133.5 (C-1'), 125.0 (C-8), 121.7 (C-6'), 113.3 (C-6), 108.8 (C-2'), 107.5 (C-5'), 104.6 (C-5), 102.4 (C-10'), 100.7 (C-10), 97.0 (C-2), 62.4 (C-9'), 45.5 (C-8'), 35.1 (C-7')。以上数据与文献 [15] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为香豆木脂素。

化合物 13: 白色粉末, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 379 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。用 10% 的硫酸显色剂显色呈棕色, 易溶于甲醇、乙醇等溶剂。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.00 (1H, m, H-2'), 6.94 (1H, m, H-2), 6.87 (1H, m, H-6'), 6.85 (1H, m, H-6), 6.78 (1H, m, H-5'), 6.75 (1H, m, H-5), 5.92 (1H, s, $-\text{OCH}_2\text{O}-$), 4.91 (2H, m, H-7, 7'), 3.67 (2H, m, H-9, 9'), 3.60 (2H, m, H-9, 9'), 3.86 (3H, s, $3-\text{OCH}_3$), 2.27 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.3 (C-3), 148.9 (C-3'), 148.5 (C-4'), 147.3 (C-4), 137.5 (C-1'), 134.5 (C-1), 120.9 (C-6'), 120.3 (C-6), 115.8 (C-5), 110.9 (C-2), 108.7 (C-5'), 107.5 (C-2'), 102.3 ($-\text{OCH}_2\text{O}-$), 84.4 (C-7), 84.0 (C-7'), 61.5

(C-9'), 61.4 (C-9), 56.2 ($3-\text{OCH}_3$), 55.4 (C-8), 55.1 (C-8')。以上数据与文献 [16] 报道基本一致, 故鉴定化合物为川椒脂醇。

化合物 14: 白色粉末, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 423 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。用 10% 的硫酸显色剂显色呈紫褐色, 易溶于三氯甲烷、甲醇等溶剂。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.15 (1H, s, H-11), 5.94, 5.90 (2H, dd, $J=18.6$, 6.0 Hz, $19-\text{OCH}_2\text{O}-$), 4.71 (1H, s, H-9), 4.59 (2H, m, $20-\text{CH}_2$), 3.96 (3H, s, $2-\text{OCH}_3$), 3.59 (3H, s, $3-\text{OCH}_3$), 2.78 (1H, d, $J=16.8$ Hz, H-4b), 2.45 (1H, d, $J=16.8$ Hz, H-4a), 1.82 (1H, dd, $J=4.8$, 15.0 Hz, H-6b), 1.46 (1H, m, H-8), 1.24 (1H, t, $J=15.0$ Hz, H-6a), 1.03 (3H, d, $J=6.6$ Hz, $18-\text{CH}_3$), 1.01 (1H, m, H-7), 0.68 (3H, d, $J=6.6$ Hz, $17-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 194.9 (C-1), 167.8 (C-2), 152.8 (C-13), 142.3 (C-14), 135.6 (C-3), 129.8 (C-12), 122.7 (C-15), 102.6 ($-\text{OCH}_2\text{O}-$), 97.8 (C-11), 82.8 (C-20), 78.3 (C-9), 74.1 (C-5), 62.0 ($2-\text{OCH}_3$), 60.8 ($3-\text{OCH}_3$), 53.7 (C-16), 50.9 (C-4), 40.5 (C-8), 35.8 (C-6), 25.1 (C-7), 19.5 (C-17), 11.9 (C-18)。以上数据与文献 [17] 报道基本一致, 故鉴定化合物为异形南五味子壬素。

化合物 15: 黄色粉末, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 383 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。用 10% 的硫酸显色剂显色呈棕色, 易溶于甲醇、乙醇等溶剂。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.94 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2), 6.82 (1H, dd, $J=7.8$, 1.8 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.72 (2H, s, H-2', 7'), 5.49 (1H, d, $J=6.6$ Hz, H-7), 3.84 (3H, s, OCH_3-3), 3.80 (3H, s, OCH_3-2); 3.82 (1H, m, H-9b), 3.75 (1H, m, H-9a), 3.56 (2H, m, H-9'), 3.46 (1H, m, H-8), 2.62 (2H, m, H-7'), 1.81 (2H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 148.8 (C-3), 147.2 (C-2'), 144.9 (C-3'), 136.6 (C-5'), 134.5 (C-1), 129.6 (C-1'), 119.4 (C-6), 117.6 (C-6'), 115.8 (C-5), 113.7 (C-4'), 110.2 (C-2), 88.7 (C-7), 64.7 (C-9), 61.9 (C-9'), 56.4 (OCH_3-3), 56.0 (OCH_3-3'), 55.1 (C-8), 35.5 (C-8'), 32.6 (C-7')。以上数据与文献 [18] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为二氢去氢二松柏醇。

3 结果与讨论

本实验通过对内南五味子藤茎乙醇水提取物进行系统的化学成分研究,分离得到多个结构相似的木脂素类化合物,其中化合物**1**、**5**、**7**、**8**、**10**~**15**首次从内南五味子中得到,特别是四氢呋喃类木脂素化合物**5**、**8**、**12**、**14**也是首次在该植物中发现。现代药理学研究表明,利卡灵 A(**1**)和异形南五味子丁素(**3**)对 ADP 诱导的血小板聚集显示出显著的抑制活性^[4,5];南五味子素(**2**)、异形南五味子丁素、戊素、庚素(**3**、**7**、**4**)和阿里山五味子灵 C(**9**)具有体外抗脂质过氧化作用^[7];松脂醇(**11**)和香豆木脂素(**12**)显示出中等的抗纤维化和神经保护活性^[14]。本次实验为深入研究内南五味子的物质基础、开展药理活性的筛选、明确滇鸡血藤药材的基原植物及挖掘内南五味子与异形南五味子的植物亲缘关系提供了理论依据。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:362.
- [2] 杨竞生,曾育麟. 鸡血藤膏及其原植物调查[J]. 中国药理学杂志,1963,9(3):127-131.
- [3] Guo H J, Li X W, Qi Y D, et al. Identification of Dian Ji Xue Teng (*Kadsura interior*) with DNA barcodes[J]. World J Tradit Chin Med, 2017, 3(1):11-15.
- [4] Wei Q, Jiao X, Fei H W, et al. Lignans from *Saururus chinensis* with antiplatelet aggregation and neuroprotective activities[J]. Chem Nat Compd, 2014, 50(5):814-818.
- [5] Chen Y P, Liu R, Hsu H Y, et al. The structures and conformations of two new lignans, kadsurin and kadsurarin[J]. Tetrahedron Lett, 1973, 14(43):4257-4260.
- [6] Yu X X, Wang Q W, Xu X J, et al. Preparative isolation of heteroclitin D from *Kadsurae Caulis* using normal-phase flash chromatography [J]. J Pharm Anal, 2013, 3(6):456-459.
- [7] Yang X W, Miyashiro H, Hattori M, et al. Isolation of novel lignans, heteroclitin F and G, from the stems of *Kadsura heteroclita*, and anti-lipid peroxidative action of heteroclitins A-G and related compounds in the *in vitro* rat liver homogenate system [J]. Chem Pharm Bull, 1992, 40(6):1510-1516.
- [8] Yang M C, Lee K H, Kim K H, et al. Lignan and terpene constituents from the aerial parts of *saussurea pulchella*[J]. Arch Pharm Res, 2007, 30(9):1067-1074.
- [9] 丁智慧, 罗士德. 内南五味子化学成分的研究[J]. 化学学报, 1990, 48(11):1075-1079.
- [10] Chen D F, Xu G J, Yang X W, et al. Dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura heteroclita*[J]. Phytochemistry, 1992, 31(2):629-632.
- [11] 余舒乐, 马林, 吴正凤, 等. 柳叶白前中非 C21 甾体类化学成分[J]. 中国药科大学学报, 2015, 46(4):426-430.
- [12] Kuo Y H, Kuo L M, Chen C F. Four new C19 homolignans, schiaisans A, B, and D and cytotoxic schiarisanrin C, from *Schizandra arisanensis* [J]. J Org Chem, 1997, 62(10):3242-3245.
- [13] Li L N, Xue H. Dibenzocyclooctadiene lignans possessing a spirobenzofuranoid skeleton from *Kadsura coccinea*[J]. Phytochemistry, 1990, 29(8):2730-2732.
- [14] In S J, Seo K H, Song N Y, et al. Lignans and neolignans from the stems of *Viburnum erosum* and their neuroprotective and anti-inflammatory activity[J]. Arch Pharm Res, 2015, 38(1):26-34.
- [15] Su W, Zhao J P, Yang M, et al. A coumarin lignanoid from the stems of *Kadsura heteroclita*[J]. Bioorg Med Chem Lett, 2015, 25(7):1506-1508.
- [16] Nakai M, Harada M, Nakahara K, et al. Novel antioxidative metabolites in rat liver with ingested sesamin [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(6):1666-1670.
- [17] Pu J X, Yang L M, Xiao W L, et al. Compounds from *Kadsura heteroclita* and related anti-HIV activity[J]. Phytochemistry, 2008, 69(5):1266-1272.
- [18] Jang S W, Suh W S, Kim C S, et al. A new phenolic glycoside from *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* twigs [J]. Arch Pharm Res, 2015, 38(11):1943-1951.

(收稿日期 2018-03-07)